

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-265738

(43)Date of publication of application : 30.10.1990

(51)Int.Cl.

B32B 9/00

(21)Application number : 01-089366

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 06.04.1989

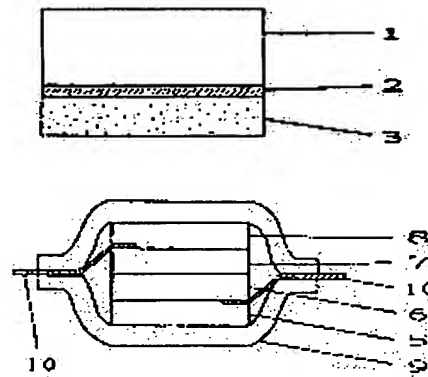
(72)Inventor : TANAKA YOSHIO  
OKA TETSUO

## (54) TRANSPARENT GAS BARRIER FILM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a transparent gas barrier film with few pinholes, being capable of decreasing electric conductivity and with excellent gas barrier characteristics for steam, oxygen, etc., by constituting a gas barrier layer of the transparent gas barrier film of an oxide layer of a metal consisting of In and/or Sn and incorporating a specified fluorine in said oxide layer.

**CONSTITUTION:** A gas barrier layer 2 is laminated on one face of a base consisting of a plastic film 1 such as polyethylene and polyester. This gas barrier layer is a metal oxide of a single metal such as In or Sn or an alloy thereof and this oxide layer is bound with 0.05-1 atom of fluorine to an atom of the metal. Surface electric resistance can be made higher with this fluorine without spoiling gas barrier characteristics. In addition, if necessary, a thermoplastic adhesive layer 3 is laminated on one face of the transparent gas barrier film. The gas barrier layer 2 is formed by means of a vacuum thin film forming method such as sputtering. A package film for food packagings, drugs, electronic parts, etc., for moisture proofing an oxidation-proofing can be obtd. thereby.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-265738

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 32 B 9/00

識別記号

A

庁内整理番号

7310-4F

④ 公開 平成2年(1990)10月30日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 透明ガスバリアフィルム

⑯ 特 願 平1-89366

⑰ 出 願 平1(1989)4月6日

⑱ 発 明 者 田 中 善 雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 岡 哲 雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

透明ガスバリアフィルム

## 2. 特許請求の範囲

1 プラスチックフィルムから成る基体の少なくとも片面に、ガスバリア層を積層した透明ガスバリアフィルムにおいて、該ガスバリア層はInおよび/またはSnからなる金属の酸化物層であって、かつ該金属酸化物層が金属1原子に対し0.05~1.0原子のフッ素を含むことを特徴とする透明ガスバリアフィルム。

2 表面電気抵抗値が $1 \times 10^7 \Omega/\square$ 以上である請求項1記載の透明ガスバリアフィルム。

3 金属酸化物層がスパッタリングにより形成されてなる請求項1記載の透明ガスバリアフィルム。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、透明ガスバリアフィルムに関する。更に詳しくは、透明性を有し、かつ、水蒸気や酸

素等の気体の透過率が小さい透明ガスバリアプラスチックフィルムに関するもので、特に電子部品、食品および薬品等に好適に使用される透明ガスバリアフィルムに関する。

## 〔従来技術〕

従来、透明ガスバリアフィルムとしては、例えば電界発光素子(エレクトロルミネッセンス発光素子)用として、次のようなものが知られている。

(1) 防湿性の優れたプラスチックフィルム、例えば、1塩化3弗化エチレン(以下PCTFEと略す)を用いる方法。

(2) 2層のポリオレフィンフィルムの間に酸化珪素の蒸着層を設けたもの(実公昭61-42319)。

(3) 透明樹脂フィルムに酸化珪素や窒化珪素のスパッタ膜を設けたもの(実公昭62-24959)。

(4) 本発明者らが先に提案した、プラスチックフィルムにIn、Sn、Znなどの金属酸化物層を積層したもの(特開昭63-237940)。

【発明が解決しようとする課題】

しかし、かかる従来のガスバリアフィルムには、次のような問題点があった。

(1)のプラスチックフィルムを用いた場合には、防湿性が十分でないため厚いフィルムを用いる必要があり、可撓性が劣る。防湿性に優れたPCTFEフィルムの場合でも200 $\mu$ m以上の厚さが必要である。また、プラスチックフィルムは、高温での防湿性能が劣るため、高温で使用すると電界発光素子の寿命が短くなる。

(2)や(3)の酸化珪素や窒化珪素を蒸着やスパッタしたものは、高い防湿性能を得るためには厚さを300 $\text{\AA}$ 以上、実用的には500 $\text{\AA}$ 以上と厚くする必要があり、可撓性がなくなり、亀裂や剥離が生ずる。また、酸化珪素や窒化珪素の膜厚が厚くなるに伴い、透明性が低下してくるため発光輝度が小さくなる。

(4)は(1)~(3)の問題点を改善したものであるが、ピンホールが存在し、ガスバリア性を改善する余地がある。またガスバリア層は透明導電膜として

使用されているものであり、表面抵抗値で10 $\Omega/\square \sim 10^6 \Omega/\square$ 程度の導電性がある。しかしながら、この範囲の導電性を有する場合、例えば第4図に示すように発光素子内部より引き出し電極を引き出そうとした場合、引き出し電極と導電性のガスバリア層の端部とが接触し、短絡する問題が生ずるおそれがあった。

本発明者らは、かかる問題点を解決するため、鋭意検討した結果、ピンホールが少なく、かつ導電性を低下可能であるとともに、水蒸気や酸素等の気体のガスバリア性に優れた透明ガスバリアフィルムを見出し、本発明に到達したものである。

【問題点を解決するための手段】

すなわち、本発明は、プラスチックフィルムから成る基体の少なくとも片面に、ガスバリア層を積層した透明ガスバリアフィルムにおいて、該ガスバリア層はInおよび/またはSnからなる金属の酸化物層であって、かつ該金属酸化物層が金属1原子に対し0.05~1.0原子のフッ素を含むことを特徴とする透明ガスバリアフィルムを

提供するものである。

ここでフッ素の含有比率はElectron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA)分析による広帯域スペクトルから、その原子数比(相対積分強度/光イオン化断面積)より算出したものである。すなわち、フッ素を含む酸化インジウム膜においてはインジウム1原子に対するフッ素原子数の比で示し、フッ素を含む酸化錫膜においては錫1原子に対するフッ素原子数の比で示したものである。またフッ素を含むインジウムと錫の合金の酸化物においては、インジウムと錫の原子数比の和を1原子とし、該1原子に対するフッ素原子数の比で示すものとする。。

以下本発明の詳細を図面を用いて説明する。

第1図は本発明の透明ガスバリアフィルムの1例を示すもので、1はプラスチックフィルム、2は該フィルム1の片面に積層されたガスバリア層で、InまたはSnの単一金属あるいはこれらの合金からなる金属の酸化物層であって、特定量の

フッ素原子を含んでなるものである。

第1図のものは本発明の透明ガスバリアフィルムの基本構成を示すもので、必要に応じてヒートシール可能な熱可塑性樹脂接着層を積層したり、第1図の基本構成を複数層積層して使用することもできる。また基体の両面にガスバリア層を設けることもできる。

第2図は第1図の透明ガスバリアフィルムのガスバリア層2の上にさらにヒートシール可能な熱可塑性接着層3を設けた例を示したものであり、また第3図は、第1図に示す基本構成を有機薄膜層4を介して積層せしめるとともに端面に接着層3を形成せしめたものである。

第4図は本発明の透明ガスバリアフィルムを用いた電界発光素子の1例を示すもので、5はポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルムにアルミニウム箔や銅箔などを接着したり、銅、酸化インジウム、アルミニウムなどを真空析出させて形成した電極層、6はチタン酸バリウムやチタン酸ストロンチウムなどの高誘電率粉末を、ジメ

チルホルムアミドなどの溶媒とともに、シアノエチルセルロース、シュクロース、グリセロールプルラン、グリセロールシュクロースなどの高誘電率バインダー中に分散した塗料を、電極層上にスクリーン印刷して乾燥した高誘電率層、7は銅やアルミニウム、マンガンなどをドーブした硫化亜鉛やセレン化亜鉛、硫化カドミウムなどの蛍光体を、溶媒とともにシアノエチルセルロース、シュクロースなどの高誘電率バインダー中に分散した塗料を、高誘電率層上にスクリーン印刷して乾燥した発光層、8はポリエステルフィルムなどの片面に、酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム-酸化錫複合酸化物などからなる透明電極層であり、加熱プレスなどの方法で透明導電面が発光層と積層される。9は本発明の透明ガスバリアフィルムであり、透明ガスバリアフィルムのヒートシール可能な熱可塑性接着層側を対向させ、図示のように電極層、高誘電率層、発光層および透明電極層からなる電界発光体全体を密封状に包むように接着積層される。10は電極層5および透明導

電面8からの引き出し電極である。

電界発光素子の内部には、必要に応じてポリアミドフィルムなどの捕水層が含まれていても良い。

本発明でいうプラスチックフィルムからなる基体とは、次の代表的有機重合体を溶融または、溶解押出しし、必要に応じて長手方向および/または幅方向に延伸したものである。有機重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどのポリエステル、ナイロン6、ナイロン12などのポリアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、テトラフルオロエチレン、1塩化3弗化エチレン、弗素化エチレンプロピレン共重合体などが挙げられる。また、これらの共重合体や、他の有機重合体との共

重合体であっても良く、他の有機重合体を含有するものであっても良い。これらの有機重合体に公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤などが添加されていても良い。

本発明のプラスチックフィルムの光線透過率は、包装内容物の視認性と美観のため重要であり、白色光線での全光線透過率が少なくとも60%以上、好ましくは、80%以上であることが望ましい。着色剤など公知の添加剤は、この範囲内で添加されるのが良い。本発明のプラスチックフィルムは、フッ素を含む金属酸化物層のスパッタリングに先立ち、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、粗面化処理などの表面処理や、公知のアンカーコート処理が施されても良く、また、印刷が施されていても良い。

本発明のプラスチックフィルムの厚さは、特に制限を受けないが、包装材料としての適性から3~400 $\mu$ mの範囲が望ましい。機械的特性や可とう性の点では、更に好ましくは、25~200

$\mu$ mの範囲であることが望ましい。

本発明におけるガスバリア層は、InまたはSnからなる単一金属あるいはこれらの合金のフッ素を含む金属酸化物であり、InとSnのフッ素を含む混合酸化物や複合酸化物膜も含まれる。

これらのフッ素を含む金属酸化物層は金属1原子に対し、フッ素が0.05~1原子結合していることが重要であり、さらに好ましくは金属1原子に対し、フッ素が0.2~0.8原子結合しているものがよい。フッ素が金属1原子に対し、0.05原子未満の場合には、電気導電性が発現し、例えば第4図に示すとき電界発光素子の防湿用フィルムに使用した場合、引き出し電極との間で短絡の発生のおそれがある。またフッ素が金属1原子に対し、1原子を超えて含まれる場合には、基体とフッ素を含む金属酸化物層との接着性が悪くなり、ガスバリア性が損われるため好ましくない。

金属酸化物層中には、上記の金属原子以外の元素、例えば、Ti、Zr、Zn、Fe、Sb、C、

Mo., W., Cu., Al., Si., Niなどが、微量含まれていても良い。

フッ素を含む金属酸化物層の厚さとしては、防湿性と可とう性の点で、30～300Åの範囲が好ましい。これらのフッ素を含む金属酸化物層は、30Å以上でガスバリア性が発現し、50Å以上の膜厚で十分なガスバリア性が得られる。また、必要以上に膜厚を厚くしても、これらのフッ素を含む金属酸化物層の場合にはガスバリア性能が向上せず、300Åを超えるとかえって透明性や可とう性が低下する。さらに好ましくは70～250Åである。

またガスバリア層を形成した本発明の透明ガスバリアフィルムは、その表面抵抗値が $1 \times 10^7 \Omega/\square$ 以上であることが好ましく、これにより例えば電界発光素子などに用いる場合でも、透明ガスバリアフィルムの端部と引き出し電極との間の短絡を確実に防止できる。

本発明においては、ガスバリア層に金属酸化物が金属1原子に対し、0.05～1原子のフッ素

を含むことでガスバリア性を損わずに表面電気抵抗値を高くできる点で有効である。

またプラスチックフィルム上に、2層以上のフッ素を含む金属酸化物層を積層すると、ガスバリア性がさらに向上する。この際、それぞれのフッ素を含む金属酸化物層が有機薄膜層によって隔てられていることが好ましい。このため、プラスチックフィルム上にフッ素を含む金属酸化物層を形成した後、このフッ素を含む金属酸化物層上に有機薄膜層を形成し、この有機薄膜層上にさらにもう一層のフッ素を含む金属酸化物層を形成する方法をとることが望ましい。

有機薄膜層として用いられる樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アイオノマー、ポリカーボネートなどが挙げられる。

有機薄膜層の厚さとしては、0.1～10μmの範囲が好ましく、さらに好ましくは0.3～2μmである。

かかる透明ガスバリアフィルム片面に必要な応

じて熱可塑性接着層が積層される。熱可塑性接着層は、プラスチックフィルム側でも、金属酸化物層側であってもよいが、好ましくは金属酸化物層側に形成するのがよい。

本発明でいう熱可塑性接着層とは、加熱および加圧により接着が可能な高分子層をいい、その代表的な例としては、次のようなものがある。

ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、アイオノマー、エチレン酢ビ共重合体、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルなどのアクリル樹脂、ポリビニルアセタール、フェノール、変成エポキシ樹脂などおよび、これらの共重合体や、混合物などが挙げられる。

このうち、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、アイオノマー、エチレン酢ビ共重合体が望ましい。

ヒートシール可能な熱可塑性接着層の厚さは、接着力の点で、10～200μmの範囲が好まし

く、30～100μmがより好ましい。

透明ガスバリアフィルムの片面に熱可塑性接着層を積層する方法としては、熱可塑性接着層の成分を有機溶剤に溶解してコーティングする方法や、熱可塑性接着層の成分を溶融し、押出しラミネートする方法、あるいは、あらかじめ熱可塑性接着層のシートを作製し、これをドライラミネートなどにより接着積層する方法などの公知の方法が採用できる。

熱可塑性接着層のヒートシール温度は、使用する熱可塑性接着層の特性に合わせて適宜、選択することができるが、80℃～180℃の温度でヒートシールできるものであることが好ましい。

本発明のガスバリア層は、いわゆる真空蒸着、スパッタリングなどの真空薄膜形成法で形成できるが、防湿効果を十分に発揮させるためには、スパッタリングで形成することが好ましい。

本発明でいうスパッタリングとは、直流2極スパッタ、高周波2極スパッタ、直流マグネトロンスパッタ、高周波マグネトロンスパッタなどの、

公知のスパッタリング法が、全て含まれる。また、スパッタリングの際、酸素などの反応性ガスを導入する、いわゆる反応性スパッタリングも含まれる。

なかでも、プラスチックフィルムを基体として用いた本発明の場合には、InまたはSn、あるいはこれらの合金の金属ターゲットを使用し、アルゴンガス、酸素ガスおよびフロロアルカン系ガス等からなる混合ガスを真空槽内に導入して行う、いわゆる、反応性スパッタリングが望ましく、更に、反応性直流マグネトロンスパッタ、反応性高周波マグネトロンスパッタが、金属酸化物層の均一性、生産性の点で最も好ましい。

反応性スパッタリングの際の真空装置内の圧力は、金属酸化物層の透明性やガスバリア性に大きく影響し、好ましくは、 $8 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3}$  トール、さらに好ましくは、 $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$  トール、最も好ましくは、 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  トールの範囲が望ましい。

反応性スパッタリングの際に使用するガス組成

は、使用するターゲット材料や投入電力に応じて、適宜、選択される。

混合ガスとしてアルゴン、酸素およびフロロアルカンガスを使用する場合は、アルゴンに対する酸素の割合は1～50容量%の範囲が好ましく、ガスバリア性を増すためには20～50容量%がより好ましい。該アルゴンと酸素の混合ガスに対するフロロアルカンガスの割合は1～30容量%の範囲が好ましく、高抵抗とするためには5～30容量%がさらに好ましい。

フロロアルカンガスとしては特に限定されないが、透明性を向上させるために $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_4F_{10}$ などのパーフルオロアルカン、 $CH_2F_2$ 、 $C_2H_4F_2$ などのフロロアルカンを使用することが好ましく、中でも $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_4F_{10}$ などのパーフルオロアルカンがより好ましい。

本発明の透明ガスバリアフィルムは、湿気を嫌う電子部品の包装、湿気および酸化を防ぐための食品包装、医薬品の包装などとして広く用いるこ

とができる。中でも電界発光素子などの電子部品の防湿用フィルムとして有用である。

#### 〔発明の効果〕

本発明の透明ガスバリア性フィルムは、上述のごとく構成したので、以下のような優れた効果を有する。

- (1) 高抵抗のため発光素子等に用いる場合、引き出し電極との間で短路のおそれがない。
- (2) ピンホールが少なく水蒸気、酸素等の気体のガスバリア性に優れる。
- (3) 可とう性に優れる。
- (4) 高温での防湿性に優れる。
- (5) 透明性に優れている。
- (6) 薄膜化できる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例について説明する。

本発明における特性の測定には、次の方法を用いた。

#### (イ) 光線透過率

分光光度計（日立製作所製、自記分光光度計3

23型）にて、分光光線透過率を測定し、波長550nmでの透過率を光線透過率とした。

#### (ロ) 透湿度

第2図に示される構成の透明ガスバリアフィルムから10cm角の大きさ2枚を切り出し、ヒートシーラーで内寸法7cm×7cmの袋とした。この袋の中には粒状の乾燥シリカゲル5～10gを充填した。この袋を40℃、90%RHの恒温恒湿槽に入れ、24時間後の袋全体の重量 $W_0$ 。

(g)と9.6時間後の重量 $W_1$ を測定し、次式から40℃での透湿度を計算した。

$$(W_1 - W_0) / (3 \times 0.07^2 \times 2)$$

単位 : [g/m<sup>2</sup>・24hr]

#### (ハ) ピンホールテスト

第2図に示される構成の透明ガスバリアフィルムを10cm×6cmの大きさに2枚切り出し、この2枚のフィルムの間に8cm×4cmの大きさの清浄な銅を真空蒸着したプラスチックフィルムをラミネーターを用いて熱圧着し、密閉した。この試料を硫化水素ガスを充填したデシケータに



72時間放置し、2枚の透明ガスバリアフィルムの内部に密閉された銅蒸着フィルム面 $1\text{cm}^2$ あたりの腐食点の数をピンホールの数とした。

#### (二) 表面電気抵抗値

三菱油化(株)製の表面電気抵抗測定器(Model HT-210)を用いてフッ素を含んだ金属酸化物層の表面電気抵抗値を測定した。

#### (ホ) フッ素の含有率測定法

VG Scientific社製、X線電子分光測定装置「ESCALAB5」により、インジウム、錫とフッ素の原子数比を測定した。

#### 実施例1～5、比較例1

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ $50\mu\text{m}$ )を幅 $300\text{mm}$ 、長さ $500\text{m}$ のロール状とし、巻取式直流マグネトロンスパッタリング装置に装着した。ターゲットはインジウム金属板(純度 $99.9\%$ )を使用し、真空容器を $5\times 10^{-4}$ トール以下に真空排気した後、アルゴン・酸素混合ガス(混合比 $70:30$ 体積%)を $0.22\ell/\text{min}$ と $\text{C}_2\text{F}_6$ で示されるパー

フロロアルカンガス $0.05\ell/\text{min}$ を導入し、圧力を $6\times 10^{-4}$ トールとして、ガスバリア層を形成した。投入電力を $2\text{KW}$ に設定して、フィルム速度により、フッ素を含む酸化インジウム層の膜厚をそれぞれ $500\text{\AA}$ 、 $250\text{\AA}$ 、 $100\text{\AA}$ 、 $70\text{\AA}$ 、 $50\text{\AA}$ のものを作製した。

次いで、これらのスパッタしたフィルムのフッ素を含む金属酸化物が形成された側に、ポリエステル系接着剤(東洋モートン(株)製「アドコート」AD-578)を乾燥後の厚みが約 $3\mu\text{m}$ となるよう塗布して、ドライラミネート法により未延伸ポリプロピレンフィルム(厚さ $50\mu\text{m}$ )を接着した。

フッ素を含む酸化インジウムの厚さが、 $500\text{\AA}$ 、 $250\text{\AA}$ 、 $100\text{\AA}$ 、 $70\text{\AA}$ 、 $50\text{\AA}$ のものをそれぞれ、実施例1、2、3、4および5とする。

実施例1～5のインジウム1原子に対するフッ素原子の割合は $0.58$ であった。測定結果を表1に示す。

#### 比較例1～5

実施例1～5において、 $\text{C}_2\text{F}_6$ ガスを混合せず、アルゴンと酸素の混合ガスのみにして、実施例1～5と同様の条件でスパッタリングを行って、酸化インジウム層を作製し、実施例1～5と同様に未延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートしたものをそれぞれ、比較例1、2、3、4および5とする。測定結果を表1に示す。

#### 実施例6～10

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ $50\mu\text{m}$ )を基体として、この上に反応性直流マグネトロンスパッタ法により、フッ素を含む酸化インジウムと酸化錫からなる複合酸化物膜を形成した。

ターゲットはインジウムと錫の合金板(インジウムと錫の組成比 $90:10$ 重量%、サイズ5インチ $\times$ 12インチ)を使用し、 $5\times 10^{-4}$ トール以下に真空排気した後、アルゴン・酸素混合ガス(混合比 $70:30$ 体積%)を $0.27\ell/\text{min}$ と $\text{C}_2\text{F}_6$ で示されるパーフロロアルカン

ガス $0.05\ell/\text{min}$ を導入し、圧力を $8\times 10^{-4}$ トールとして、スパッタリングを行った。投入電力を $2\text{KW}$ 一定にして、フィルム速度により、フッ素を含む酸化インジウムと酸化錫からなる複合酸化物膜の膜厚をそれぞれ $500\text{\AA}$ 、 $250\text{\AA}$ 、 $100\text{\AA}$ 、 $70\text{\AA}$ 、 $50\text{\AA}$ のものを作製した。

次いで、これらのスパッタしたフィルムのフッ素を含む金属酸化物が形成された側に、ポリエステル系接着剤(東洋モートン(株)製「アドコート」AD-578)を乾燥後の厚みが約 $3\mu\text{m}$ となるように塗布して、ドライラミネート法により、 $50\mu\text{m}$ の未延伸ポリプロピレンフィルムを接着した。

フッ素を含む酸化インジウム-酸化錫複合酸化物膜の厚さが、 $500\text{\AA}$ 、 $250\text{\AA}$ 、 $100\text{\AA}$ 、 $70\text{\AA}$ 、 $50\text{\AA}$ のものを、それぞれ実施例6、7、8、9および10とする。

実施例6～10のガスバリア層であるフッ素を含む複合酸化物膜中のフッ素原子は、インジウムと錫の原子数比の和(1原子)に対し $0.71$ で

表 1

	光線透過率 (%)	表面電気抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	透湿度 ( $g/m^2/day$ )	ピンホール 個/ $cm^2$
実施例 1	77	$8 \times 10^7$	0.25	20
" 2	82	$1.5 \times 10^8$	0.15	21
" 3	87	$> 2 \times 10^8$	0.15	23
" 4	88	$> 2 \times 10^8$	0.2	28
" 5	88	$> 2 \times 10^8$	0.3	32
" 6	77	$5 \times 10^7$	0.25	23
" 7	82	$1 \times 10^8$	0.2	22
" 8	87	$> 2 \times 10^8$	0.2	21
" 9	88	$> 2 \times 10^8$	0.2	25
" 10	88	$> 2 \times 10^8$	0.3	33
比較例 1	75	$4 \times 10^7$	0.4	85
" 2	80	$4 \times 10^7$	0.35	70
" 3	86	$8 \times 10^7$	0.35	68
" 4	87	$4 \times 10^7$	0.4	82
" 5	88	$3 \times 10^8$	0.5	91
" 6	75	$2.5 \times 10^7$	0.4	65
" 7	80	$6 \times 10^7$	0.35	56
" 8	86	$3 \times 10^7$	0.35	59
" 9	87	$2 \times 10^8$	0.4	72
" 10	88	$1 \times 10^8$	0.6	98

片面に、酸化インジウム-酸化錫の透明導電膜とアルミニウム箔の引き出し電極を形成した二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ $7.5 \mu m$ )の透明導電層上に、スクリーン印刷法で、シアノエチルセルロース(40部)、銅をドーブした硫化亜鉛粉末(60部)、DMF(100部)の混合溶液を塗布乾燥して、 $80 \mu m$ の発光層を形成した。

この発光層の上に、スクリーン印刷法で、シアノエチルセルロース(50部)、チタン酸バリウム粉末(50部)、DMF(100部)の混合溶液を塗布乾燥して、 $100 \mu m$ の高誘電率層を形成した。

次いで、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ $50 \mu m$ )の片面に、アルミニウム箔(厚さ $35 \mu m$ )と引き出し電極を積層した電極層のアルミニウム箔面と、前記の高誘電率層面とを重ね合せ、 $150^\circ C$ で加熱接着し、切断して、 $100 \times 100 mm$ のサイズの電界発光体を得た。

あった。測定結果を表1に示す。

#### 比較例6~10

実施例6~10において、導入混合ガスのうち $C_2F_6$ ガスを導入せず、アルゴン・酸素(混合比70:30)のみを導入し、実施例6~10と同様の条件でスパッタリングして得られた酸化インジウム-酸化錫複合酸化物膜に未延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネート法により接着したものをそれぞれ比較例6、7、8、9および10とする。測定結果を表1に示す。

表1に記載された光線透過率、表面電気抵抗、透湿度およびピンホールの値から明らかなように、本発明を満足する実施例1~10の透明ガスバリアフィルムは透明性が優れ、表面電気抵抗が高い。またピンホールが少なくなり優れたガスバリア性を示す防湿フィルムであった。一方、比較例1~10はピンホールが多く、表面電気抵抗値の低いものであった。

#### 実施例11

(電界発光体の作製)

(透明ガスバリアフィルムの作製)

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ $50 \mu m$ 、幅 $300 mm$ 、長さ $200 m$ )の片面に、反応性スパッタ法でフッ素を含む酸化インジウムの膜を形成した。

反応性スパッタは、巻取式マグネトロンスパッタ装置を使用し、インジウム板(厚さ $5 mm$ 、 $1150 \times 350 mm$ )をターゲットとして、アルゴン・酸素混合ガス(混合比70:30容積%)を $0.22 l/min$ と $C_2F_6$ で示されるパーフロアルカンガス $0.05 l/min$ とをガスマキサーにより混合した後、真空槽内に導入し、圧力 $6.0 \times 10^{-4}$  トールとし、巻取速度を調整して膜厚が $100 \text{ \AA}$ のフッ素を含む酸化インジウム膜を得た。得られたフッ素を含む酸化インジウム膜の表面抵抗は $10^8 \Omega/\square$ 以上であった。

次いで、このフッ素を含む酸化インジウム膜の上に、押出しラミネート法により、厚さ $50 \mu m$ のエチレン-酢ビ共重合樹脂からなるヒートシール層を積層し、透明ガスバリアフィルムを作製し

た。得られた透明ガスバリアフィルムのガスバリア層のインジウムとフッ素の組成比はインジウム1原子に対しフッ素が0.58原子であった。この透明ガスバリアフィルムを実施例11とする。  
(電界発光素子の作製)

前記の透明ガスバリアフィルムを2枚、ヒートシール層が互いに内側になるようにして重ね、この間に前記の電界発光体を挿入して、加熱プレスにより150℃で接着して電界発光素子を得た。

次に、実施例11において、透明ガスバリアフィルムの作製時に、 $C_2F_6$ ガスを導入せず、アルゴン・酸素の混合ガス(混合比60-40容積%)を0.22 $\mu$ m/minとした以外は実施例11と同様にして透明ガスバリアフィルムを作製した。この透明ガスバリアフィルムを比較例11とする。

比較例11のフッ素を含んでいない酸化インジウム層の表面抵抗は $4 \times 10^3 \Omega/\square$ であった。

実施例11と比較例11を用いた電界発光素子を各々50個作製し、これらについてそれぞれ各

素子の引き出し電極に400Hz、100Vの電圧を印加し短絡テストを行った。

比較例11については50個中23個が短絡により発光しないか、著しく輝度が低下した。一方、本発明を満足する実施例11は短絡不良は全く生じなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

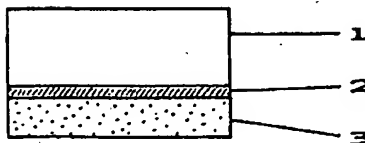
第1図～第3図はそれぞれ本発明の透明ガスバリアフィルムの1例を示す概略断面図、第4図は本発明の透明ガスバリアフィルムを用いた電界発光素子の1例を示す概略断面図である。

1はプラスチックフィルム、2はガスバリア層、3は接着層、4は有機薄膜層、5は電極層、6は誘電率層、7は発光層、8は透明電極層である。

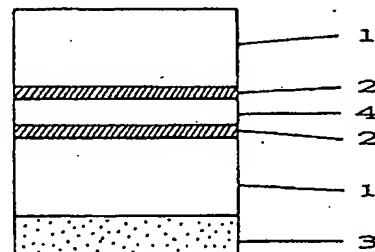
特許出願人 東レ株式会社



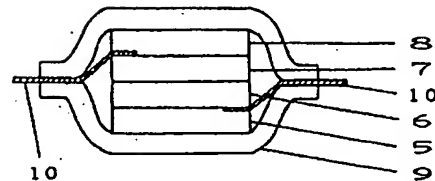
第1図



第2図



第3図



第4図